

## 学 位 論 文 の 要 旨

論 文 名        半導体加工用テープの粘着力制御に関する研究  
(Study on controlling the adhesion level of the tapes for semiconductor fabrication)

氏名        江部   和義   印

本論文では、半導体加工用テープの粘着力制御を可能とする新規材料の開発ならびにその実用化を目的として、粘着剤と基材の粘弾性、ならびに粘着剤と被着体の界面に着目して研究を行った。まず、粘着性能の発現に関与する因子を明らかにするために、常温で基材にキャスト可能な液状不飽和ポリエステルを選定し、電子線架橋で粘着剤化の可能性を探究した。硬化樹脂中に残存する二重結合が粘着力を高める要因として作用するが、耐光性保持には逆効果であった。この発見を粘着力制御に応用して、紫外線および熱をトリガーとする 2 種類の半導体加工用粘着テープを開発し、実用化した。電子デバイスの高機能化に伴い大口径・極薄化するシリコンウェハのダイシング用と、LSI チップを回路基板や異種 IC チップへ多段接合する高密度実装用である。具体的な成果を以下に記す。

1. 電子線照射による無溶剤型液状不飽和ポリエステル樹脂の粘着剤化を検討して次のことを見出した。

- ① 不飽和ポリエステル (UPE) の化学構造を検討した結果、テトラヒドロ無水フタル酸やエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸のような嵩高い脂環式構造体ならびに、2-エチル-1,3-ヘキサジオールのような分岐構造を導入することにより高い粘着力が得られた。
- ② UPE にジエチルアミノエチルメタクリレート (DEAEMA) を添加して電子線硬化すると、目標とする強粘着 ( $>8000 \text{ mN} / 25\text{mm}$ ) に近い性能を示した。UPE-DEAEMA は電子線照射した樹脂中にグラフト共重合体が存在し、それが粘弾性に効奏して高い粘着力を発現すると推定された。
- ③ UPE-DEAEMA 硬化樹脂中には MAH の二重結合が残存し、粘着力を高める因子と考察するが、電子線を過剰照射すると粘着力が低下した。キセノン光による耐光試験でも、短時間で粘着性が失われた。

2. 紫外線をトリガーとして粘着力を自在に制御できる材料に関する検討を行い、次の結果を得た。

- ① アクリル酸エステル共重合体に 3 官能オリゴエステルトリアクリレートを所定量

添加したブレンド体は、ダイシング時にチップを固定保持し、かつ紫外線照射により粘着力が低下して 10 mm 角のシリコンチップを正確にピックアップできた。3 官能以上の紫外線硬化型モノマーを添加した 3 種類のブレンド体では、紫外線照射によって初期粘着力 (4300 mN / 25mm) の低下の程度が異なり、3 官能のトリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA) で約 1 / 2、4 官能のペンタエリスリトールテトラアクリレート (PETTA) で約 1 / 3、6 官能のジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA) で約 1 / 10 に低下した。

② 紫外線照射後の体積収縮率を測定した結果、官能基数に伴い体積収縮率が増大し、DPHA 添加系では 5.4% の収縮率を示した。紫外線照射後の粘着力を福沢の接着理論式に基づいて予測した結果、計算値と実測値は良好な相関性を示した。また、この粘着力には粘着剤の弾性率および体積収縮率に反比例する傾向が認められ、膨潤率の変化挙動と類似していることが判明した。

③ アクリル酸エステル共重合体に 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを水酸基に対して 80 mol% 反応させたアクリロイル基含有共重合体について、紫外線硬化型モノマーのブレンド体と比較評価した。前者はシリコンウェハへの粘着剤残渣が約 1 / 100 に低下した。

④ 半導体加工用粘着テープとシリコンチップの解結合エネルギーは、粘着剤の弾性率に強く影響され、基材の弾性率にはあまり影響されないと判断された。ただし、解結合力曲線のピーク値は基材の弾性率が大きくなるほど増加し、また粘着剤の弾性率が小さいほど大きな値を示した。このことにより、ダイシング時のチップ保持能とピックアップ性能を同時に発現させる材料の設計指針が得られた。

⑤ 以上の結果から、ある特定の紫外線硬化型モノマーをブレンドまたは共重合した粘着剤は、紫外線で自在に粘着力を制御でき、新規なダイシングテープとして実用化できることを見出した。

3. ダイシング機能を有する粘着剤を基本とし、それに熱硬化性エポキシオリゴマーを添加することにより、紫外線硬化および熱硬化の 2 段階で硬化する新規粘接着剤の開発を行い、次の結果を得た。

① メタクリル酸グリシジルを導入したアクリル酸エステル共重合体と、液状ならびに固形のビスフェノール A 型エポキシオリゴマーおよび潜在性硬化剤としてジシアンジアミド / 2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール (DICY / 2PHZ) を添加した混合物は、良好なダイシング性を示し、次のダイボンディング工程では所定の加熱により強固な接着性能を示した。

② 粘接着剤の 1 成分である DPHA の添加量を増大すると、一定量以上で接着強度の低下が認められた。X 線光電子分光法 (XPS) で粘接着剤表面の酸素原子濃度を測定すると、紫外線硬化反応が進むに連れてその濃度が低下していた。接着強度の低下は、粘

接着剤の含酸素官能基濃度が被着体との界面よりも粘接着剤内部の方が高くなることが原因であると推察された。

③ この紫外線/熱併用型粘接着剤は、表面張力が  $< 30 \text{ dyne/cm}$  を示すフィルム基材と貼り合せてテープにすると、フルオートボンダーで半導体をピックアップする際、フィルム界面で剥離してそのまま回路基板に転着できた。一般には、テープは基材と剥離すると不良と見なされるが、発想を逆転させることにより、粘接着剤と基材との界面相互作用を考慮して、新たな高密度実装用粘接着テープを完成させた。

(英訳)

In this thesis, I discuss the controlling the peel strength of tape used for fabricating semiconductors. First, the factors affecting pressure-sensitive adhesive (PSA) performance were examined by selecting liquid unsaturated polyesters castable onto substrates at room temperature, and determining the potential for PSA property by electron beam curing. The residual double bonds in the cured resins increase peel strength, but this has an adverse effect on maintaining light fastness. This knowledge was applied in studying the control of peel strength, and was implemented in two different types of PSA tape for semiconductor fabrication triggered by UV rays and heat. The two types were the tape for dicing of large-diameter, ultrathin silicon wafers, and the tape for three-dimensional high-density mounting with multistage bonding of LSI chips onto circuit boards or other IC chips, of the type employed in high-functionality electronic devices.

The study produced the following results in regard to viscoelasticity between PSA and substrate, and the interfacial factors between PSA and adhered.

1. Examination of the PSA properties exhibited by solventless liquid unsaturated polyester resins after electron beam irradiation revealed the following:

(a) The chemical structures of unsaturated polyesters (UPE) were investigated, and it was found that high peel strength is obtained by introduction of bulky alicyclic structures such as tetrahydrophthalic anhydride or endomethylenetetrahydrophthalic anhydride, or branched structures such as 2-ethyl-1,3-hexanediol.

(b) Addition of diethylaminoethyl acrylate (DEAEMA) to UPE, with electron beam curing, results in performance approaching desirable high peel strength (>800 g/25 mm). It is surmised that electron beam curing creates a loose network that includes entangled graft copolymers, resulting in greater viscoelasticity and thus high peel strength.

(c) Residual double bonds in cured UPE-DEAEMA resins increase peel strength, but excessive electron beam irradiation lowers peel strength. Rapid loss of PSA property was even confirmed in light fastness testing with xenon exposure.

2. In this study on UV curing of PSA dicing tapes, the following conclusions were drawn:

(a) Compositions with tri- or more functional oligoester triacrylates mixed in prescribed amounts with acrylic copolymers were capable of anchoring chips during dicing, and UV irradiation lowered the peel strength allowing accurate pickup of 10

mm-square silicon chips. The reduction in peel strength with UV irradiation was examined with three different compositions containing added tri- or more functional UV curing monomers, the reduction being about 1/2 with TMPTA, 1/3 with PETTA and 1/10 with DPHA.

(b) In measurement of volume contraction after UV irradiation, the volume contraction was greater with more functional groups, to 5.4% contraction in a DPHA-added system. When the measured values were plugged into the theoretical equation of Fukuzawa, the measured values correlated well with the calculated values for peel strength following UV irradiation, and a proportional relationship was found with the reciprocal of the PSA elastic modulus, with the reciprocal of the volume contraction and with the swelling ratio.

(c) An acryloyl group-containing copolymer produced by reacting 2-methacryloyloxyethyl isocyanate with an acrylic copolymer at 80 mol% with respect to the hydroxyl groups, was evaluated in comparison to a blend of the acrylic copolymer with a UV curing monomer. The PSA residue on silicon wafers was reduced to about 1/100 in the former case.

(d) It was concluded that bond dissociation energy is strongly affected by the PSA elastic modulus, but not so by the substrate elastic modulus. However, the peak value for the debonding force curve increases with a greater substrate elastic modulus and increases with a smaller PSA elastic modulus, and this provides an index for material design that allows both satisfactory chip holding during dicing and the necessary pickup performance.

(e) To summarize, it was found that compositions blended or copolymerized with certain UV curing monomers can be used for new dicing tapes whose peel strength is controllable "at will" by UV irradiation.

3. Based on investigation of two-stage curing systems employing both UV curing and thermosetting of a basic composition exhibiting desirable dicing properties, with further addition of a thermosetting epoxy oligomer, the following results were obtained.

(a) A composition comprising an acrylic copolymer with glycidyl methacrylate groups, and mixed with liquid and solid biphenyl A-type epoxy oligomers and DICY/2PHZ as a latent curing agent, exhibited satisfactory dicing properties and powerful adhesive performance upon heating in the subsequent die bonding step.

(b) Increasing the amount of DPHA component above a certain amount was found to lower the bonding strength. It was surmised, based on measurement of the oxygen concentration by XPS, that the reduction in bonding strength was due to reduced oxygen at the interface as the UV curing reaction progressed.

(c) When the UV/heat dual-curing adhesive is attached as tape to a film substrate with surface tension of  $<32$  dyne/cm, it separates at the film interface and is directly transferred to the circuit board when the semiconductor is picked up using a fully automatic bonder. Tape is generally considered unsuitable if it peels from the substrate, but considering interaction at the interface between the PSA and substrate from the opposite perspective allowed us to develop a new UV/heat dual-curing adhesive tape for three-dimensional high-density mounting.